

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-091524

(43)Date of publication of application : 17.04.1991

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
C08L 63/00
C09D163/00
C09J163/00

(21)Application number : 02-220942

(71)Applicant : CIBA GEIGY AG

(22)Date of filing : 22.08.1990

(72)Inventor : STEINMANN BETTINA
SEIZ WOLFGANG

(30)Priority

Priority number : 89 3052 Priority date : 23.08.1989 Priority country : CH

(54) POLYHYDROXY ESTER CONTAINING CARBOXYL TERMINAL GROUP AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive or a coating film excellent in tensile shearing strength, flexibility and adhesiveness by adding an epoxy resin and specific polyhydroxyl ester.

CONSTITUTION: A diepoxide (a) selected from diglycidyl ether, diglycidyl ester and alicyclic epoxy resins and a 2-40C dicarboxylic acid (b) wherein the COOH group of the (b) component is 1.04-1.4 per the epoxide group of the component (a) are reacted in the presence of a basic catalyst to obtain polyhydroxy ester (B) with a mol.wt. Mn of 1,000-4,000, Mw/Mn of 3-8 COOH group content of 0.3-2.5 equivalent/kg, a glass transition temp. of -20-50° C and an m.p. of 10-80° C. The epoxide resin (A) and the component B of which the COOH group present per epoxide of the component A is 0.15-1, pref., 0.3-1 are compounded.

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-91524

⑬ Int. Cl.⁵C 08 G 59/40
C 08 L 63/00
C 09 D 163/00
C 09 J 163/00

識別記号

NHX
NJW
PJT
JFL

府内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)4月17日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全15頁)

⑮ 発明の名称 カルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステル、及びそれらの使用方法

⑯ 特願 平2-220942

⑰ 出願 平2(1990)8月22日

優先権主張 ⑯ 1989年8月23日 ⑰ スイス(CH)⑯ 3052/89-3

⑱ 発明者 ベッチーナ スタイン スイス国, 1724 ブラロマン, レス ルシレス (番地表示
マン なし)

⑲ 発明者 ウルフガング サイズ スイス国, 4148 フェフィンゲン, アレマンネンヴェク
10

⑳ 出願人 チバ-ガイギー アク
チエンゲゼルシャフト

㉑ 代理人 弁理士 尊 優美 外2名

四月 索引

1. 発明の名称

カルボキシル末端基を含むポリヒドロキシ
エステル、及びそれらの使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) a) エポキシ樹脂、及び

b) ジエポキサイドのエポキサイド基あたり、ジ
カルボン酸のカルボキシル基が1.04ないし1.4
存在するように、選択されたジエポキサイドお
よびジカルボン酸の量で塩基性触媒の存在下、
ジエポキサイドとジカルボン酸の反応によって
得られるカルボキシル末端基を含むポリヒドロ
キシエステル
からなる硬化性組成物。

(2) 成分(b) は (b1) ジグリシジルエーテル、(b2) ジ
グリシジルエステル、及び(b3) 脂環式エポキシ
樹脂から選ばれたジエポキサイドと炭素原子数
2ないし40のジカルボン酸の反応によって製造
される請求項(1)記載の組成物。

(3) (b1) がビスフェノールA、又はネオベンチルグ

リコールのジグリシジルエーテル、(b2) がヘキ
サヒドロタル酸、タル酸、テレタル酸、
アジピン酸、またはセバシン酸のジグリシジル
エステル、(b3) が3,4-エボキシシクロヘキシル
メチル-3',4'-エボキシシクロヘキサンカルボ
キシレート、又はビス(3,4-エボキシシクロヘ
キシルメチル)アジペートであり、そして
ジカルボン酸がアジピン酸、セバシン酸、ドデ
カニ二酸、テトラデカソニ酸、スペリン酸、ま
たはエイコサンニ酸である請求項(2)記載の組成
物。

(4) 成分(b) がジエポキサイド(b1)、(b2) 及び(b3)
の2個以上の混合物の反応によって製造される
請求項(2)記載の組成物。

(5) 成分(b) が分子量M_n が1000ないし4000、
M_w/M_n が3ないし8、カルボキシル基含量が
0.3ないし2.5 当量/kg、及び-20ないし50°C
のガラス転移温度、または10ないし80°Cの融点
を持つ請求項(1)ないし(4)のいずれか一つに記載
の組成物。

(6) ジエボキサイドのエボキサイド基あたり、ジカルボン酸のカルボキシル基が1.04ないし1.4存在するように、選択されたジエボキサイドおよびジカルボン酸の量で塩基性触媒の存在下、ジエボキサイドとジカルボン酸の反応によってそれぞれ得られるカルボキシル末端基を含む少なくとも、2個の相違なるポリヒドロキシエステルを含むポリエステル組成物。

(7)(i) ジグリシジルエーテル(b1)、又は脂環式エボキシ樹脂(b3)とジカルボン酸の反応生成物、及び

(ii) ジグリシジルエステル(b2)とジカルボン酸の反応生成物を含む請求項(6)記載の組成物。

(8) ジエボキサイドのエボキサイド基あたり、ジカルボン酸のカルボキシル基が1.04ないし1.4存在するように、選択されたジエボキサイドおよびジカルボン酸の量で塩基性触媒の存在下、

(b2) ジグリシジルエステル、及び(b3) 脂環式エボキシ樹脂から選ばれたジエボキサイドとジカルボン酸の反応によって得られるカルボキシル

末端基を含むポリヒドロキシエステル。

(9) ジエボキサイドのエボキサイド基あたり、ジカルボン酸のカルボキシル基が1.04ないし1.4存在するように、選択されたジエボキサイドおよびジカルボン酸の量で塩基性触媒の存在下、好ましくは触媒として第三アミンの存在下、溶融物中で反応が行われる、(b2) ジグリシジルエステル、及び(b3) 脂環式エボキシ樹脂から選ばれたジエボキサイドとジカルボン酸の反応からなるカルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステルの製造方法。

接着剤の調製、又は塗装製品、又は成型品製造のための請求項(6)記載の組成物、又は請求項(8)記載のポリヒドロキシエステルの使用方法。

(10) ポリヒドロキシエステルのヒドロキシル基、又はカルボキシル基と反応することができる官能基を含む化合物のための架橋剤として、請求項(6)記載の組成物、又は請求項(8)記載のポリヒドロキシエステルの使用方法。

(11) 架橋された製品の製造、特に接着結合物、又は

塗装製品の製造のための請求項(1)記載の組成物の使用方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用)

本発明は、ジエボキサイドとジカルボン酸の反応により得られるカルボキシル末端基を含む一定のポリヒドロキシエステル、これらの化合物の一定の混合物、それらの製造方法、及び特に硬化性エボキシ樹脂組成物の成分としてのその使用方法に関する。

(従来の技術)

幾つかのカルボキシル基を含む化合物、例えばポリカルボン酸、又はカルボキシル末端基を含むポリエステルのエボキシ樹脂の硬化剤としての使用方法は、公知である。

このような組成物は、例えば粉末ワニスとして使用され、例えば米国特許第4,175,173号、第4,147,737号または第3,397,254号に記載されている。

(課題を解決するための手段、発明の効果)

カルボキシル末端基を含む一定のポリヒドロキシエステルが硬化剤として使用されるのならば、特に良好な特性を持つエボキシ樹脂組成物が得られることが見出された。

本発明は、

a) エボキシ樹脂、及び

b) ジエボキサイドのエボキサイド基あたり、ジカルボン酸のカルボキシル基が1.04ないし1.4存在するように、選択されたジエボキサイドおよびジカルボン酸の量で塩基性触媒の存在下、ジエボキサイドとジカルボン酸の反応によって得られるカルボキシル末端基を持つポリヒドロキシエステル、

を含む硬化性組成物に関する。

本発明の組成物の成分(a) 及び(b) の量は、エボキシ樹脂(a) のエボキサイドあたり存在するポリヒドロキシエステル(b) の0.15ないし1カルボキシル基、特に0.3ないし1カルボキシル基から選ばれるのが好ましい。

硬化の間、カルボキシル末端基を含むポリエス

テルのカルボキシル基、及びヒドロキシル基はどちらも、この場合エポキシ樹脂と反応できる。エポキシ樹脂分野で慣用のいかなる化合物も、組成物の成分(a)として原則として使用することができます。1分子あたり平均2個以上のエポキサイド基を持つエポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂の例を以下に示す。

I) 分子内に少なくとも2個のカルボキシル基を持つ化合物と、エピクロロヒドリン、又は β -メチルーエピクロロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエステル、及び、ポリ-(β -メチルグリシジル)エステル。

反応は、塩基存在下で有利に実施される。

脂肪族ポリカルボン酸は分子内に少なくとも2個のカルボキシル基を持つ化合物として使用できる。

そのようなポリカルボン酸の例は、シェウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、若しくは二量化または三量化されたリノレイン酸である。

4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ベンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、又はソルビトルのような非環式アルコールから、及びポリエピクロロヒドリンから誘導される。

しかしながら、それらはまた、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビス(4-ヒドロキシクロヘキシル)メタン、又は2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのような脂環式アルコールから誘導されるか、又はN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-アニリン、又はp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香族核を持つのである。

エポキサイド化合物はまた、单核フェノール、例えばレゾルシノール、又はヒドロキノンから誘導されるか、

又は多核のフェノール、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシビ

しかしながら、脂環式ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、又は4-メチルヘキサヒドロフタル酸も使用できる。

芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、又はテレフタル酸もさらに、使用できる。

II) 少なくとも2個の遊離アルコール性ヒドロキシル基および/又はフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物と、適当に置換されたエピクロロヒドリンとを、アルカリ条件下、又は酸触媒の存在下引き続くアルカリでの処理にて、反応することにより得られるポリグリシジルエーテル、又はポリ(β -メチルグリシジル)エーテル。

この型のエーテルは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、及び高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオール、又はポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,

フェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、1,1,2,2-テトラキス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、又は2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに基づくか、又はホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール、又はフルフラルデヒドのようなアルデヒドと

フェノールのようなフェノール類、若しくは塩素原子または炭素原子数1ないし9のアルキル基によって核に置換されたフェノール、例えば4-クロロフェノール、2-メチルフェノール、又は4-第三ブチルフェノールと縮合することによって、又は上記に記載されたビスフェノールの縮合によって得られるノボラックに基づく。

III) エピクロロヒドリンと少なくとも2個のアミン水素原子を含むアミンの反応生成物の脱塩素化反応によって得られるポリ(N-グリシジル)化合物。

これらのアミンは、例えばアニリン、 α -ブチル

特開平3-91524 (4)

アミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、 α -キシレンジアミン、又はビス(4-メチルアミノフェニル)メタンである。

しかしながら、ポリ(N -グリシジル)化合物はまた、トリグリシジルイソシアヌレート、シクロアルキレンウレア、例えばエチレンウレア、又は1,3-プロピレンウレアのN,N'-ジグリシジル誘導体、

及びヒダントインのジグリシジル誘導体、例えば5,5-ジメチルヒダントインを含む。

VI) ポリ(S-グリシジル)化合物、例えばエタン-1,2-ジチオール、又はビス(4-メルカブトメチルフェニル)エーテルのようなジチオールから誘導されたジ-S-グリシジル誘導体。

V) 脂環式エポキシ樹脂、例えばビス(2,3-エポキシシクロベンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロベンチルグリシジルエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロベンチルオキシ)エタン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、

又はビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)-アジペートのようなビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エステル。

しかしながら、1,2-エポキサイド基が異なるヘテロ原子、又は官能基に結合したエポキシ樹脂も使用できる。これらの化合物は、例えば4-アミノフェノールのN,N-O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテルグリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジルオキシプロピル)-5,5-ジメチルヒダントイン、又は2-グリシジルオキシ-1,3-ビス(5,5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル)プロパンを含む。

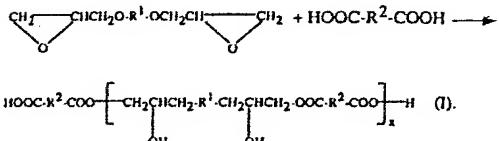
2ないし10当量/kgのエポキサイド含量を持ち、芳香族、ヘテロ環、脂環式、又は脂肪族化合物のグリシジルエーテル、グリシジルエステル、又はN-グリシジル誘導体であるエポキシ樹脂が好ましく使用される。

特に好ましいエポキシ樹脂は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール

A) 又はビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)のようなビスフェノールのポリグリシジルエーテル、又はホルムアルデヒドとフェノールの反応により形成されるノボラックのポリグリシジルエーテルまたは前述に記載されたヘテロ環化合物のグリシジル誘導体、特にトリグリシジルイソシアヌレートである。

本発明の硬化性組成物の成分(b)として使用されるカルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステルは、極性有機溶媒中で可溶である粘稠ないし固体の熱可塑性のポリエステルであり、それはヒドロキシル基、及びカルボキシル基の両方を含み、そして、或る場合にはまだ新規である。

それらは、塩基性触媒の存在下、化学量比1:1.04ないし1.1でエポキサイドとジカルボン酸の反応によって製造できる。反応を、以下のようなジグリシジルエーテルの反応の実施例によって説明する。



カルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステルに関して上記に示されているような直鎖構造に加えて、未反応のエポキサイド基と生じた第二ヒドロキシル基のエーテル化によって形成された分枝状ポリマーも、合成で得られる。上記したように、ジエポキシドとの反応に於いて、過剰のジカルボン酸はエポキサイド基あたり1.04ないし1.1のカルボキシル基が存在するよう選ばなければならない。

過剰量が定義より少ないならば、時期の早いゲル化、又は不溶性生成物の形成を生じる。一方、過剰量が大変多いならば、適切な高分子生成物を得ることができない。

その合成は適当な溶媒中、又は好ましくは溶融物中で実施できる。適当な溶媒の例は、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン及びメチルエチルケトンである。

適当な塩基性触媒の例は、NaOHまたはKOHのようなアルカリ金属水酸化物、又は有機塩基、特に窒素含有ヘテロ環化合物、または第三アミンがある。

適当な触媒の例は、トリエチルアミン、ベンジスジエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソプロパノールアミン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びイミダゾールである。

反応は高められた温度、例えば約100ないし200℃の範囲内で、好ましくは溶融物の状態で適当に実施される。反応のため、ジカルボン酸は好ましくは、最初に反応容器に導入され、ジエポキサイド化合物を適当な時間、例えば30分をかけて添加する。

ジエポキサイド及びジカルボン酸にさらに加え

て、例えば相当する三官能基性化合物の5モル%までの少量を、可溶性ポリマーが該方法によって得られる限り、ポリヒドロキシエステルの合成に使用できる。

反応に使用される塩基性触媒の量は、触媒の性質によって変えることができる。

第三アミンが使用される時、抽出物の全量に基づいて約0.1ないし1重量%、好ましくは0.2ないし0.3重量%の量が適当であると証明された。

反応は一般に、ポリヒドロキシエステルのカルボキシル含量が一定になるまで続く。

このように製造されたカルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステルは、好ましくは分子量（テトラヒドロフランにおけるゲル浸透クロマトグラフィ） M_w は1000ないし4000、特に1500ないし3700であり、 M_w/M_n は3ないし8、特に3.5ないし6.5であり、カルボキシル基含量0.3ないし2.5、特に0.4ないし1.5当量/kgであり、-20ないし50℃、特に-15ないし30

℃の範囲のガラス転移温度、又は10ないし80℃、特に20ないし60℃の融点を持つ。

カルボキシル末端基を含む定義された型のポリヒドロキシエステルを完全に可溶性熱可塑性ポリマーとして合成できたことは驚くべき事である。

幾つかの文献ではジエポキサイドとジカルボン酸の反応が記載されているが、一般にそれらの文献はゲル化された、不溶性の生成物が、抽出物の反応が完結する前に、一般にすでに形成されるので、可溶性ポリマーの分離は不可能であると報告している。

一般に、前述された反応において、最大の等モル量のジカルボン酸でジエポキサイドと反応する。

Matejka氏その他著、Makromol.Chem., 186巻、2025頁(1985年)およびHartel氏その他著、Plaste und Kautschuk, 31巻、405頁(1984年)は溶融物状態でのビスフェノールAジグリシジルエーテルと脂肪族ジカルボン酸の等モル量の

反応を研究しており、

カルボキシル基の反応が完結する前にゲル化が始まると、又はゲル化点に到達する前に反応を中断すること、及び高分子量の可溶性添加生成物を分離することが不可能であると結論している。

米国特許第3,535,289号はジグリシジルエステルと等モルのジカルボン酸、エポキサイド末端基を含むポリエステル、例えば、エポキシ樹脂用の慣用の硬化剤で架橋できる前もって延長されたエポキシ樹脂の最大等モル量よりも少ない量の反応を記載している。

この参照文献によれば、等モル量以上のジカルボン酸との反応は、望まない三次元的に架橋した生成物を導くとしている。ジエポキサイド、特にジグリシジルエーテルと等モル量以下のジカルボン酸との反応も、米国特許第3,256,226号に記載されており、エポキサイド末端基を含むポリエステルは、オレフィン性不飽和モノカルボン酸に末端ブロックさせることにより引き

続き、製造される。これは、反応性二重結合と介してさらに重合する、又はコポリマーを与えるための適当な不飽和モノマーと加工することができる末端不飽和基を持つポリマーを与える。

米国特許第3,639,655号は、一般にヒドロキシル置換されたポリエステルがジカルボン酸とエポキシ樹脂の反応によって製造できるにもかかわらず、生成物がゲル化するために一般にかなりの問題が起こると述べている。

この文献に従って、実質等モル量のジグリシジルおよびジカルボン酸の反応が非プロトン性有機溶媒中で行われた場合、これらの問題は避けることができる。

比較例IXで、無極性キシレンが溶媒として使用される場合、ゲル化と架橋されたポリマーだけが得られることを示している。

極性溶媒中で製造された可溶性ポリヒドロキシエステルはポリイソシアネートまたは無水物と加熱することにより架橋できる。

熱によって活性化される熱可塑性接着剤でのこれらポリヒドロキシエステルの使用は米国特許第4,430,479号に記載されている。

驚くことに、上記に定義された過剰量のジカルボン酸が使用された場合、反応が溶液中か、又は溶融物中で実施されるにもかかわらず、エポキサイドは問題なしに、カルボキシル末端基を含む可溶性ポリヒドロキシエステルに変換することができる。

J.Poly.Sci.A-1, 7卷, 72117 (1969年)

P.B.Alvey氏著ではモデル反応の助けをかりてエポキサイド／カルボン酸反応の研究を記載している。ポリヒドロキシエステルポリマーもビスフェノールA-ジグリシジルエーテルとアジピン酸からこの反応によって製造される。ほとんどのポリマーが等モル量の抽出物から製造されるにもかかわらず、0.95モルのビスフェノールA-ジグリシジルエーテルと1モルのアジピン酸の反応から得られるカルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステル（ポリマーP

-5)も記載されている。

この例で、反応は125°Cで全7時間かけて2段階工程で行われ、ゲルが生じるまえに短時間、中断される。

この温度でアジピン酸（融点155°C）はまだ溶融していないので、不均一反応が起きる。

この不均一反応は、エポキサイド基の単独重合の可能性を増加させるため、不均一な生成物を導く。

エポキシ樹脂用硬化剤としてのポリヒドロキシエステルを使用することは知られていない。

本発明の硬化性組成物のポリヒドロキシエステル成分(b)は(b1)ジグリシジルエーテル、(b2)ジグリシジルエステル、及び(b3)脂環式エポキシ樹脂から選ばれたエポキサイドと炭素原子数2ないし40のジカルボン酸の反応によって好ましくは、製造される。

適当なジエポキサイド(b1)、(b2)及び(b3)は適当なエポキシ樹脂として上記に記載された化合物である。

カルボキシル基を除けば、エポキサイド基と反応することができる他の官能基を含まない、いかなる公知のジカルボン酸も原則として、ジカルボン酸として使用できる。

脂肪族、脂環式、又は芳香族ジカルボン酸も使用できる。

天然に生じる長鎖の不饱和脂肪酸の二量化によって得られる酸も適当であり、例えば炭素原子数3-6の二量体酸である。

適当なジカルボン酸の例はフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリシン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、エイコサン二酸、ヘキサヒドロフタル酸、及びシクロベンタジカルボン酸である。相対的に融点の低い酸、例えば約160°C以下が一般に好ましい。

特に好ましいジエポキサイドはビスフェノールA、又はネオベンチルグリコールのジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、

テレフタル酸、アジピン酸、又はセバシン酸のジグリシジルエステル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートおよびビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートである。

特に好ましいジカルボン酸はアジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、スペリン酸およびエイコサン二酸である。

ポリヒドロキシエステル(b)はまた2個、又はそれ以上のジポキサイド(b1)、(b2)又は(b3)の混合物の反応によって製造できる。

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、架橋された生成物の製造に適当である。このため、組成物はまた、エポキシ樹脂分野で慣用の他の硬化剤、又は硬化促進剤、及び他の慣用の添加剤、さらにポリヒドロキシエステル(b)を含むことができる。

んど一般的に使用できる。

それらはそれぞれの場合に、使用の特定分野に適当な配合に於いて、充填ないし未充填の状態で、例えば塗料、被覆組成物、ワニス、圧縮組成物、浸漬樹脂、注型用樹脂、含浸用樹脂、積層樹脂、マトリックス樹脂および接着剤として使用できる。

本発明は、接着剤、又は塗装組成物の製造のために、本発明の組成物を使用することにも関する。

硬化性組成物は、接着剤、特に1成分溶融接着剤、又は1成分感圧溶融接着剤の製造に特に適当である。

トリグリシジルイソシアヌレートは特に、ここではエポキシ樹脂成分(a)として適当である。非結晶性ポリヒドロキシエステル（例えばジグリシジルヘキサヒドロフタレート、及び6ないし10の炭素原子を持つ飽和脂肪族ジカルボン酸のポリヒドロキシエステル、又はジグリシジルテレフタレートとセバシン酸のポリヒドロキシ

本発明の組成物はさらに、他の慣用の添加剤として可塑剤、增量剤、充填剤及び強化剤、例えばコールタール、瀝青、織物繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、ホウ素繊維、炭素繊維、無機シリケート、雲母、石英粉末、水和された酸化アルミニウム、ペントナイト、ウォラストナイト、カオリン、ケイ酸エーロゾル、又は金属性粉末、例えばアルミニウム粉、又は鉄粉さらに顔料、及び染料、例えばカーボンブラック、酸化物色素、及び酸化チタニウム、難燃剤、粘性付与剤、流れ調整剤、例えばシリコン、ワックスおよびステアレート、離型剤として使用されているもの、接着促進剤、抗酸化剤、及び光安定剤を含むことができる。組成物は好ましくは、高められた温度、例えば約100と250℃の間、特に約150と200℃の間で硬化される。

本発明の組成物は、例えば、接着剤、接着フィルム、パッチ、マトリックス樹脂、ワニス、又はシーリング剤、又は硬化生成物の製造にほと

エステル）をトリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)と配合し、感圧溶融接着剤を得ることができるこれらの混合物は硬化前に粘着性を有しており、かくして部品の相互の結合を容易にする。

これらの組成物の粘着性は室温で、少なくとも3週間は確保される。

感圧溶融接着剤は或る場合には、室温で、又は高められた温度で結合のために使用され、そして冷却されてもかなり粘着性を持つので、結合された部品は留め金、または同類の物すぐに固定する必要がない。

そして最終硬化は、例えば180℃で行われる。感圧溶融接着剤は硬化後も、かなり可塑性があり、にもかかわらず強い接着力を持つ。

結晶性ポリヒドロキシエステル（例えばビスフェノールAジグリシジルエーテルとエイコサン二酸のポリヒドロキシエステル）はTGICと共に、例えば融点50-70℃、高い可塑性にも係わらず、硬化後の非常に良好な接着強度、及び

接着性、そして加水分解に対して非常に良好な耐性を持つ溶融接着剤を与える。

上記の接着剤は、その高い可塑性にもかかわらず、油を施した鋼を含めて、驚くべき良好な接着性によって特徴付けられる。その他に、良好な接着性がからうじて、可塑性接着剤でのみ達成されることである。

本発明の硬化性組成物で製造された塗膜も、特に良好な特性、特に高い可塑性と非常に良好な接着性によって特徴付けられる。

本発明はまた、上記で定義されたカルボキシル末端基を含む少なくとも2個の異なるポリヒドロキシエステルを含むポリエステル組成物に関する。

幾つかの用途に於いて、硬化された生成物の特性はこの方法で、例えばより粘着性を与えるポリヒドロキシエステルと、より強さを与えるポリヒドロキシエステルとの組み合わせによって、注文通りのものとすることができるので、成分(b)としてそのような組成物の使用は、一定の

有利性を提供する。

そのようなポリエステル組成物は個々のポリヒドロキシエステルの混合によって、又は1個以上のジエボキサイドと1個、またはそれ以上のジカルボン酸の反応によって、又は1個以上のジカルボン酸と1個、またはそれ以上のジエボキサイドの反応によって製造できる。

(i) ジグリシジルエーテル(b1)、又は脂環式エボキシ樹脂(b3)とジカルボン酸の反応生成物、及び

(ii) ジグリシジルエステル(b2)とジカルボン酸の反応生成物を含むポリエステル組成物が、特に有効であることを証明された。

硬化性組成物の成分(b)としてこのような混合物の使用は、特に引張りせん断強度の高い感圧溶融接着剤をもたらす。

さらに、本発明はジエボキサイドのエボキサイド基あたり、ジカルボン酸のカルボキシル基が1.04ないし1.4存在するように、選択されたジエボキサイドおよびジカルボン酸の量で塩基性

触媒の存在下、(b2)ジグリシジルエステル、及び(b3)脂環式エボキシ樹脂から選ばれたジエボキサイドとジカルボン酸の反応によって得られるカルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステル、及び

それらの製造方法に関する。

上記の説明のように、反応は触媒として第三アミンの存在下、溶融状態で実施されるのが好ましい。脂環式エボキシ樹脂の反応に於いて、1.2ないし1.3モルのジカルボン酸をジエボキサイド1モルあたり使用するのが好ましい。

硬化性組成物に於ける、ポリヒドロキシエステル(b)のための上記使用方法に加えて、本発明のカルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステル、及びカルボキシル末端基を含む少なくとも2個の異なるポリヒドロキシエステルを含む本発明のポリエステル組成物は、接着剤製造のため、若しくは被覆または成型部品の製造のための結合剤として使用できる。

それらは、その上、ポリヒドロキシエステルの

ヒドロキシル基、又はカルボキシル基と反応できる官能基を含む化合物のための架橋剤としても使用できる。

以下の実施例は本発明を説明する。

実施例

A. カルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステルの製造方法

ジカルボン酸を、攪拌器および温度計を備えたスルホン化用フラスコ中、130-160℃(融点による)で融解する。

酸が融解した時、触媒を添加する。(0.25重量%のベンジルジメチルアミン)

エボキシ化合物を少量加える。この添加中、浴温をゆっくり130℃に下げる。

COOH含量が一定になるまで、反応を続ける。

ポリヒドロキシエステルを例えば、アセトン/ヘキサン溶液、又はテトラヒドロフラン/ヘキサン溶液から再沈殿することができる。

このように製造された生成物は、粘稠ないし固体の無定形または結晶性の物質であり、極性有

機溶媒に可溶で、-20 ないし50°C の T_g (10°C / 分でメトラー (Mettler) TA 3000における示差走査熱量測定法)、又は 10-80 °C の融点、0.3-2.5 当量/kg の COOH 含量、10~130mg KOH/g の酸価、1000-4000 の分子量 (テトラヒドロフランにおけるゲル浸透クロマトグラフィ) \bar{M}_n 及び \bar{M}_w/\bar{M}_n を有する。

以下のジエポキサイド、及びジカルボン酸はカルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエスチルの製造に使用される。

a) ジエポキサイド

BADGE1: 6.06当量/kg のエポキサイド含量を持つビスフェノールA ジグリシジルエーテル (結晶)

BADGE2: 2.62当量/kg のエポキサイド含量を持つ固体ビスフェノールA エポキシ樹脂

HHDGE: 6.96当量/kg のエポキサイド含量を持つヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル

エステル

TDGE: 7.19当量/kg のエポキサイド含量を持つテレフタル酸ジグリシジルエステル

ADGE: 7.74当量/kg のエポキサイド含量を持つアジピン酸ジグリシジルエステル

PEGE: 7.19当量/kg のエポキサイド含量を持つフタル酸ジグリシジルエステル

NPDGE: 7.32当量/kg のエポキサイド含量を持つネオペンチルグリコールエーテル

EPCH1: 7.21当量/kg のエポキサイド含量を持つ3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

EPCH2: 5.00当量/kg のエポキサイド含量を持つビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート

b) ジカルボン酸

AA: アジピン酸

DDDA: ドデカン二酸

TDDA: テトラドデカン二酸

SEA: セバシン酸

EDA: エイコサンニ酸

SUA: スベリン酸

実施例1 (BADGE1/AA):

24.3g (COOH の 0.33 当量) のアジピン酸を攪拌器、及び温度計を備えた 200ml のスルホン化用プラスコ中、165 °C (油浴温度) で融解し、

0.19ml のベンジルジメチルアミンを添加する。

50g の BADGE1 (エポキサイドの 0.3 当量) を 30 分かけて少量添加する。この間、油浴の温度をゆっくり 130 °C に下げる。

反応時間 100 分後、COOH 末端基含量が 0.99 当量/kg、T_g 24-38 °C となる。

実施例2 (HHDGE/DDDA):

60.38g のドデカン二酸 (COOH の 0.52 当量) を攪拌器、及び温度計を備えたスルホン化用プラスコ中、130 °C で融解し、

0.33ml のベンジルジメチルアミンを添加する。

72g のヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル (エポキサイドの 0.51 当量) を添加する。

反応は 130 °C、2 時間後に完了する。

不純な生成物の COOH 末端基含量は 0.64 当量/kg、

T_g -11-1 °C である。

実施例3 (TDGE/TDDA):

61.6g のテトラデカン二酸 (COOH の 0.48 当量) を攪拌器、及び温度計を備えたスルホン化用プラスコ中、140 °C で融解する。

0.31ml のベンジルジメチルアミンを添加し、

63.25 g のテレフタル酸ジグリシジルエステル (エポキサイドの 0.455 当量) をゆっくり添加する。添加後、油浴の温度を 130 °C に下げる。120 分後、もはや遊離のエポキサイド基は検出されず、その後、反応は中断される。

不純な生成物の COOH 末端基含量は 0.63 当量/kg、

T_g 14-22 °C である。

実施例4-31:

カルボキシル末端基を含む以下のポリヒドロキシエスチルは上記のとおり製造される。

実施例	ポリヒドロキシエスチル		\bar{M}_n	\bar{M}_w	T_g または (融点) °C
	COOHの当量	COOHの当量 アクリル酸 当量			
17 HMDGE/BADGE1/ DDDA(1.35/ 0.56/1.59 重量部)	1.08	1.66	1500	5400	-21~-12 (45,55)
18 HMDGE/BADGE1/ AA/DDDA(1.62/ 0.56/0.87/0.44 重量部)	1.07	1.36	1600	5600	-15~-6

実施例	ポリヒドロキシエスチル		\bar{M}_n	\bar{M}_w	T_g または (融点) °C
	COOHの当量	COOHの当量 アクリル酸 当量			
4 GGDGE/AA		1.05	1.10	2600	10500
5 HMDGE/SEA		1.05	0.77	2500	16600
6 HMDGE/DDDA		1.05	0.44	3100	12800
7 HMDGE/TDDA		1.05	0.43	3700	12700
8 HMDGE/EDA		1.05	0.30	3500	21000
9 BADGE1/AA		1.09	0.99	1900	14900
10 BADGE1/SEA		1.10	0.70	--	24~38 (61)
					10~18

実施例	ポリヒドロキシエスチル		\bar{M}_n	\bar{M}_w	T_g または (融点) °C
	COOHの当量	COOHの当量 アクリル酸 当量			
11(11A) 12(12A)	BADGE1/DDDA	1.05(1.10)	0.52	2900	20500
	BADGE1/EDA	1.05(1.20)	0.69	2700	16800
13 TGGE/AA		1.05	0.71	2300	29500
					14~22
14 TGGE/SEA		1.05	1.44	1600	5000
15 TGGE/DDDA		1.05	1.05	3700	11700
16 TGGE/TDDA		1.05	0.63	3000	9200
					(59)
					(75)

実施例	出発物質 COOHの当量 1当量相当	ポリヒドロキシエステル			T_g または (融点) °C
		COOH (当量/kg)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	
25	PDGE/SEA	1.05	0.70	2500	9600 -8~2
26	PDGE/DDDA	1.05	0.55	2900	14400 -11~-2 (22)
27	PDGE/TODA	1.05	0.70	2700	11700
28	EPCH1/DDDA	1.20	1.28	2300	18700 4~19
29	EPCH1/AA	1.20	1.59	1500	14600 28~41
30	NPDGE/AA	1.10	1.71	2200	8700 -31~-21
31	EPCH2/AA	1.20	1.52	2400	42600 23~34

実施例32:

実施例4に従って製造されたHHDGEおよびアジピン酸の酸ポリヒドロキシエステル2g、及び実施例11に従って製造されたBADGE1及びドデカソニ酸の酸ポリヒドロキシエステル2.5gを、110°Cで0.39gのTGICと混合する。冷却により、堅った、粘性の高い、粘着性塊を形成する。粘着性は室温で少なくとも、3週間は持続する。

110°Cで油に浸された鋼に接着。

硬化(30分、180°C)後の引張りせん断強度(DIN53283):15MPa

2週間、室温で水中に貯蔵後:12.5MPa

硬化後のTg:17-25°C。

実施例33:

実施例7に従って製造されたHHDGEおよびTODAの酸ポリヒドロキシエステル2.5g、及び実施例11に従って製造されたBADGE1/DDDAの酸ポリヒドロキシエステル1gを、0.17gのTGICと混合する。冷却により、透明な、粘性の高い、粘着性塊を形成し、その粘着性は室温で少なくと

B. カルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステル及びトリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)からなる硬化性組成物

硬化前、組成物はかなり粘稠(T_g :10~20°C)、粘着性、又は固体混合物(70°Cまでの融点)であり、室温で良好な貯蔵安定性を持つ。(残留エンタルピーの減少が2週間以内に半分より多くない、多くの組成物はより低い減少を示す)粘着性組成物は室温で、少なくとも3週間、それらの粘着性を保持する。これらの混合物は室温ないし高められた温度で適用することができ、冷却後、AI及び脱脂された鋼にしっかりと付着する。

硬化後: T_g 0-30°Cの非常に可視性の透明ないし堅ったフィルム、75μmの層のエリクセンコップ状変形>10mm; 脱脂された、及び油に浸した鋼に対して非常に良好な接着性; 17MPaまでの引張りせん断強度。これは可視性製品としては非常に高いものである。

B.1. 感圧溶融接着剤の製造、及びその使用方法

も、3週間は持続する。

110°Cで油に浸された鋼に接着。

硬化(30分、180°C)後の引張りせん断強度(DIN53283):6MPa

2週間、室温で水中に貯蔵後:1.5MPa

硬化後のTg:1-9°C。

実施例34:

実施例14に従って製造されたテレフタル酸ジグリシジルエステルおよびセバシン酸のポリヒドロキシエステル2.5gを、110°Cで0.38gのTGICと混合する。冷却により、透明で、粘性の高い、粘着性塊を形成し、その粘着性は室温で少なくとも、3週間は持続する。

硬化(30分、180°C)後の引張りせん断強度(DIN53283):11MPa

2週間、室温で水中に貯蔵後:6.9MPa

硬化後のTg:16-26°C。

実施例35-44:

以下の感圧溶融接着剤製剤を上記のとおり製造し、180°C、30分間硬化し、試験する。

実施例	組成	Tg (°C)	引張りせん断力(DIN53283)	
			硬化直後 (MPa)	室温で2週間 水中で貯蔵後 (MPa)
35	実施例4の生成物2.50g 実施例11Aの生成物2.50g TGIC 0.39g	7-24	15.0(70% ¹)	12.5(100% ²)
36	実施例4の生成物2.50g 実施例11Aの生成物1.00g TGIC 0.31g	17-24	17.0(70% ¹)	9.2(100% ²)
37	実施例7の生成物2.50g 実施例11Aの生成物1.00g TGIC 0.17g	1-9	6.0(90% ¹)	1.5(100% ²)

実施例	組成	Tg (°C)	引張りせん断力(DIN53283)	
			硬化直後 (MPa)	室温で2週間 水中で貯蔵後 (MPa)
38	実施例14の生成物2.50g TGIC 0.38g	16-26	11.0(90% ¹)	6.9(100% ²)
39	実施例18の生成物2.50g TGIC 0.36g	18-26	15.7(50% ¹)	---
40	実施例19の生成物2.50g TGIC 0.59g	9-21	10.8(40% ¹)	----
41	実施例27の生成物5.00g TGIC 0.38g	-4- 4	2.5(70% ¹)	2.3(70% ²)

¹ 凝集破壊² 接着破壊

B.2. 溶融接着剤の製造、及びその使用方法

実施例42:

実施例11に従ってBADGE1/ ドデカン二酸から製造された酸ポリヒドロキシエステル19.1g を110 °C で1.16g のTGICと混合すると、均質な透明溶液が形成される。

冷却により、Tgが5-17°C の固体、非粘着性の塊を形成する。

油に浸された鋼に接着： 製剤は110 °C で融解し、油に浸された鋼のシートに適用され、その系は接着され、180 °C 、30分間で硬化される。

硬化後の引張りせん断強度 (DIN53283): 14.7 MPa
2週間、室温で水中に貯蔵後の引張りせん断強度 : 8 MPa

硬化された製剤のTg: 17-27 °C

実施例43:

実施例7に従って製造されたHHGGE/テトラデカン二酸のポリヒドロキシエステル5 g、及び実施例12に従って製造されたBADGE1/ エイコサン二酸の酸ポリヒドロキシエステル5 g を110 °C で0.68g

のTGICと混合する。

冷却により、融点54°C の固体、非粘着性の塊を形成する。

油に浸された鋼に接着： 製剤は110 °C で融解し、油に浸された鋼のシートに適用され、その系は接着され、180 °C 、30分間で硬化される。

硬化後の引張りせん断強度 (DIN53283): 10.2 MPa
2週間、室温で水中に貯蔵後の引張りせん断強度 : 6.6 MPa

硬化された製剤のTg: -10-17°C

結晶部分の融点: 41°C

実施例44-53:

以下の溶融接着剤は上記のとおり製造され、硬化の前後で試験される。(180 °C で30分)

実施例	組成	融点または Tg (°C) 硬化 前 / 後		硬化後の 外観	引張りせん断強度(DIN53283) (MPa)	
		融点	Tg		硬化直後	2週間水中で 貯蔵後
44	実施例8の 生成物5.00g 0.16g のTGIC	融点 60	融点 40-50	可挠性 畳った	6.8(50%A ¹)	6.80(50%A ¹)
45	実施例11の 生成物19.10g 1.16g のTGIC	Tg 5-17	Tg 17-27	可挠性 畳った	14.7(80%A ¹)	8.0(100%A ¹)
46	実施例12Aの 生成物13.2g 1.16g のTGIC	融点 56	融点 20,48	可挠性 透明	15.3(50%A ¹)	16.2(100%A ¹)
47	実施例8の 生成物5.00g 実施例12Aの 生成物5.00g 0.53g のTGIC	Tg -8-3	凝固点 38	可挠性 透明	9.7(80%A ¹)	8.5(100%A ¹)

実施例	組成	融点または Tg (°C) 硬化 前 / 後		硬化後の 外観	引張りせん断強度(DIN53283) (MPa)	
		融点	Tg		硬化直後	2週間水中で 貯蔵後
48	実施例7の 生成物5.00g 実施例12Aの 生成物5.00g 0.68g のTGIC	融点 54	融点41 Tg -12-17	可挠性 少し畳った	10.2(100%A ¹)	6.6(100%A ¹)
49	実施例4の 生成物5.00g 実施例12Aの 生成物5.00g 0.93g のTGIC	融点 54	融点46 Tg5-15 -12-17	可挠性 畳った	6.7(50%A ¹)	5.8(100%A ¹)
50	実施例5の 生成物5.00g 実施例12Aの 生成物5.00g 0.89g のTGIC	Tg -11-0	融点 47	--	5.0(50%A ²)	--

実施例	組成	融点または Tg (°C) 硬化 前 / 後		硬化後の 外観	引張りせん断強度(DIN53283) (MPa)	
		硬化 前	硬化 後		硬化直後	2週間水中で 貯蔵後
51	実施例24の 生成物5.00g 0.51g のTGIC	--	Tg 23-29	--	15.0(50%K ²)	6.5(80%A ¹)
52	実施例28の 生成物5.00g 0.71g のTGIC	--	Tg 17-32	--	15.9(50%K ²)	13.7(80%A ¹)
53	実施例29の 生成物5.00g 0.86g のTGIC	--	Tg 57-59	--	13.0(80%K ²)	12.5(100%A ¹)

¹ 接着破壊² 凝集破壊

B.3. 塗膜の製造方法

実施例54:

実施例43で得た組成物を110 °Cで溶解し、Alシートに三角形の補助器で適用し、75 μmの厚さのフィルムを形成する。フィルムは180 °C、30分間で硬化される。硬化されたフィルムのエリクセンコップ状変形(DIN53156)は10mm以上である。

実施例55:

実施例32で得た組成物を、実施例54で記載されたAlシートに75 μmの厚さのフィルムとして適用し、180 °C、30分間硬化する。

硬化されたフィルムのエリクセンコップ状変形(DIN53156)は10mm以上である。

実施例55-60:

塗膜は上記と類似の方法で、以下の組成物から製造され、エリクセンコップ状変形は測定される。

実施例	組成物が製造 された実施例 番号	エリクセンコップ状変形 (DIN53156)
56	35	> 10mm
57	36	> 10mm
58	46	> 10mm
59	48	> 10mm
60	50	> 10mm

C.カルボキシル末端基を含むポリヒドロキシエステル、及びビスフェノールA、クレゾール、ノボラック、又はジアミノジフェニルメタンのグリシンジル誘導体の硬化性組成物

実施例61:

実施例20の生成物5 gを約110 °Cで0.46gのBADGEと混合する。

冷却により、Tg が38-44 °Cの固体、非粘着性の塊を形成する。

油に浸された鋼に接着：組成物は110 °Cで融解し、

特開平3-91524 (15)

油に浸された鋼のシートに適用され、その系は接着され、180 °C、30分間で硬化される。

硬化後の引張りせん断強度: 18.2 MPa

2週間、室温で水中に貯蔵後の引張りせん断強度: 15.2 MPa

硬化された製剤のTg: 50-56 °C

実施例62:

実施例24の生成物 5 g を100 °Cで1.04 g のエポキシクレゾールノボラック (4.6 エポキシ当量/kg) と混合する。

冷却により、Tg 11-21 °Cの固体、非粘着性の塊を形成する。

実施例61に記載されたように油に浸された鋼に接着。

硬化後の引張りせん断強度: 9.8 MPa

2週間、室温で水中に貯蔵後の引張りせん断強度: 5.7 MPa

硬化された製剤のTg: 15-27°C

実施例63:

実施例4の生成物2.5 g、及び実施例20の生成物

2.5 g を100 °Cで0.48 g のテトラグリシルアミノジフェニルメタン0.48 g と混合する。

実施例61に記載されたように油に浸された鋼に接着。

硬化後の引張りせん断強度: 14.9 MPa

2週間、室温で水中に貯蔵後の引張りせん断強度: 13.3 MPa

硬化された製剤のTg: 24-33°C

出願人 チバーガイギー

アクチエンゲゼルシャフト

代理人 (弁理士) 畠 優美

(ほか2名)

